

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000274

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-004928
Filing date: 13 January 2004 (13.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/000274

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 1月13日
Date of Application:

出願番号 特願2004-004928
Application Number:

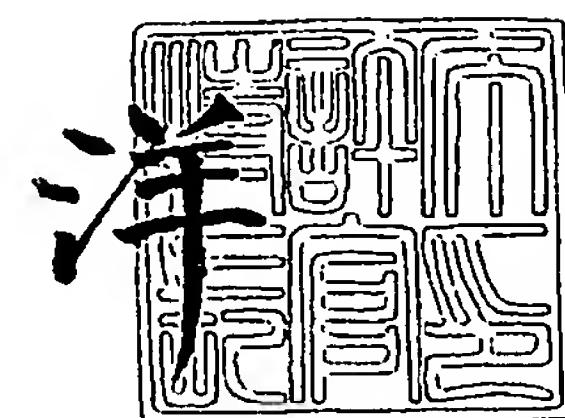
[ST. 10/C] : [JP2004-004928]

出願人 三菱重工業株式会社
Applicant(s): 東京電力株式会社

2005年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3014244

【書類名】 特許願
【整理番号】 200301058
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜二丁目8番19号 高菱エンジニアリング株式会社内
 【氏名】 米澤 利夫
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社
 【高砂研究所内】
 【氏名】 坂口 康弘
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社
 【高砂研究所内】
 【氏名】 岩村 俊彦
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社
 【高砂研究所内】
 【氏名】 金崎 宏
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社
 【神戸造船所内】
 【氏名】 三牧 英仁
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内
 【氏名】 鈴木 俊一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内
 【氏名】 高守 謙郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内
 【氏名】 大木 俊
【特許出願人】
 【識別番号】 000006208
 【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000003687
 【氏名又は名称】 東京電力株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099623
 【弁理士】 奥山 尚一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096769
 【弁理士】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700379

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

重量%で、C:0.030%以下、

Si:0.1%以下、

Mn:2.0%以下、

P:0.03%以下、

S:0.002%以下、

Ni:11%～26%、

Cr:17%～30%、

Mo:3%以下、および

N:0.01%以下

を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項2】

重量%で、C:0.030%以下、

Si:0.1%以下、

Mn:2.0%以下、

P:0.03%以下、

S:0.002%以下、

Ni:11%～26%、

Cr:17%～30%、

Mo:3%以下、

N:0.01%以下、

Ca:0.001%以下、

Mg:0.001%以下、および

O:0.004%以下

を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項3】

重量%で、C:0.030%以下、

Si:0.1%以下、

Mn:2.0%以下、

P:0.03%以下、

S:0.002%以下、

Ni:11%～26%、

Cr:17%～30%、

Mo:3%以下、

N:0.01%以下、

Ca:0.001%以下、

Mg:0.001%以下、O:0.004%以下、および

Zr, B又はHfのいずれか1つ以上を0.01%以下

を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項4】

重量%で、C:0.030%以下、

Si:0.1%以下、

Mn:2.0%以下、

P:0.03%以下、

S:0.002%以下、

Ni:11%～26%、

Cr: 17%～30%、
Mo: 3%以下、および
N: 0.01%以下

を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなり、
(Cr当量) - (Ni当量)が -5%～+10%の範囲内になることを特徴とする耐応力腐食割
れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片に、
1000℃～1150℃で溶体化処理後、10～30%の冷間加工を施し、その後に600℃～800℃で1
～50時間の炭化物粒界析出熱処理を施すことを特徴とするステンレス鋼の製造方法。

【請求項6】

請求項1～4のいずれか1項に記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなることを特
徴とする原子炉内構造物。

【請求項7】

請求項1～4のいずれか1項に記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなることを特
徴とする原子炉内配管。

【請求項8】

請求項5に記載の製造方法により得られたステンレス鋼からなることを特徴とする原子
炉内構造物。

【請求項9】

請求項5に記載の製造方法により得られたステンレス鋼からなることを特徴とする原子
炉内配管。

【書類名】明細書

【発明の名称】オーステナイト系ステンレス鋼およびその製造方法並びにそれを用いた構造物

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐応力腐食割れ性に優れた、オーステナイト系ステンレス鋼およびその製造方法並びにそれを用いた構造物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は、鋭敏化し難く、Moを含まないオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高温高圧水下での耐応力腐食割れ性に優れていることから、原子炉の配管や炉内構造物の構成材料に多用されてきた。

しかしながら、近年、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は、鋭敏化を生じていなくても、グラインダー加工や、溶接熱歪により硬化した領域から応力腐食割れを発生し、粒界応力腐食割れとして進展することが明らかとなった。このような事象は従来検討されてこなかった新事象であり、対策として耐応力腐食割れ性に優れたステンレス鋼の開発が緊急の課題となっていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明者らは、上記問題点に鑑み、鋭敏化し難い、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の欠点である、グラインダー加工や溶接熱歪により硬化した領域からの応力腐食割れ発生を生じ難くし、万が一応力腐食割れを発生しても応力腐食割れ亀裂伝播し難くなるようにし、原子炉の配管や炉内構造物の構成材料として長期間使用できるオーステナイト系ステンレス鋼及びその製造方法を開発すべく、鋭意検討した。

上記の目的を達成する為に、多くの実験を試みた結果、従来、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼では、鋭敏化防止の観点からC量を低下させているが、それにより降伏強さや引張強さなどの強度レベルが低下することから、所定の強度レベルを保持する為にNを0.08~0.15%程度添加してきた。しかしながら、このNはオーステナイト結晶母相に固溶している場合はオーステナイトの積層欠陥エネルギーを低下させ、加工硬化し易くなり、また、熱が加わるとCr窒化物を析出し、オーステナイト結晶母相中のCr量を低下させ、耐食性を低下させることが考えられる。

【課題を解決するための手段】

【0004】

そこで、本発明者らは、オーステナイトの積層欠陥エネルギーを高くすべくN量を、さらにそれに加えてSi量を系統的に変化させた各種のMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼を試作し、高温高圧水中で応力腐食割れ試験を行い比較検討した。その結果、N量が0.01%以下かつSi量が0.1%以下ではオーステナイト母相は加工硬化し難く、冷間加工材の耐応力腐食割れ性が著しく向上することを見出した。

【0005】

また、応力腐食割れ発生寿命を向上させるべく、また、N量、Si量を低減したことにより降伏強さや引張強さなどの強度が不足することの無いよう、Cr含有量を増し、C量、N量を低減したことによりオーステナイトの安定性が不足することの無いようNiを増したMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼を試作し、高温高圧水中で応力腐食割れ試験を行い比較検討した。その結果、耐応力腐食割れ性が著しく向上した。

【0006】

さらに、Ca含有量及びMg含有量をそれぞれ0.001%以下に抑えたり、ZrまたはBまたはHfを添加したMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼、及び(Cr当量) - (Ni当量)を2~10%に制御したMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼、ならびに結晶粒界にM23C6なるオーステナイト結晶母相と整合析出したCr炭化物を析出させたMo含有低炭素オース

テナイト系ステンレス鋼では、高温高圧水での粒界応力腐食割れ進展速度を著しく低減させることができることを見出した。

【0007】

これらにより、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の加工歪や溶接熱歪による硬化に起因した応力腐食割れ発生を防止し、万が一応力腐食割れが発生しても亀裂が進展しにくいMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼を得ることができることを知見した。

。 本発明は、かかる見地より完成されたものである。

【0008】

すなわち、本発明は、重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下好ましくは0.02%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下好ましくは0.001%以下、Ni:11%~26%、Cr:17%~30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下、を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

また、本発明は、重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下好ましくは0.02%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下好ましくは0.001%以下、Ni:11%~26%、Cr:17%~30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下、Ca:0.001%以下、Mg:0.001%以下、O:0.004%以下好ましくは0.001%以下を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

また、本発明は、重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下好ましくは0.02%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下好ましくは0.001%以下、Ni:11%~26%、Cr:17%~30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下、Ca:0.001%以下、Mg:0.001%以下、O:0.004%以下好ましくは0.001%以下を含有し、更に、Zr、B又はHfのいずれか1つ以上を0.01%以下で含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

【0009】

さらに、本発明は、重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下好ましくは0.02%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下好ましくは0.001%以下、Ni:11%~26%、Cr:17%~30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなり、(Cr当量)-(Ni当量)が-5%~+10%の範囲内になることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。(Cr当量)-(Ni当量)は0%が望ましい。

【0010】

ここでCr当量とは、例えば

$$\text{Cr当量} = [\% \text{Cr}] + [\% \text{Mo}] + 1.5 \times [\% \text{Si}] + 0.5 \times [\% \text{Nb}], \quad (\text{何れも重量\%})$$

若しくは、

$$\text{Cr当量} = [\% \text{Cr}] + 1.37 \times [\% \text{Mo}] + 1.5 \times [\% \text{Si}] + 3 \times [\% \text{Ti}] + 2 \times [\% \text{Nb}], \quad (\text{何れも重量\%})$$

などで与えられる。

また、Ni当量とは、例えば

$$\text{Ni当量} = [\% \text{Ni}] + 30 \times [\% \text{C}] + 30 \times [\% \text{N}] + 0.5 \times [\% \text{Mn}], \quad (\text{何れも重量\%})$$

若しくは、

$$\text{Ni当量} = [\% \text{Ni}] + 22 \times [\% \text{C}] + 14.2 \times [\% \text{N}] + 0.31 \times [\% \text{Mn}] + [\% \text{Cu}], \quad (\text{何れも重量\%})$$

などで与えられる。

【0011】

加えて、本発明は、上記いずれかのオーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片（鋼板、鍛鋼品または鋼管）に、1000℃~1150℃で溶体化処理後、10~30%の冷間加工を施し、その後に600℃~800℃で1~50時間の炭化物粒界析出熱処理を施すことを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法を提供するものである。

上記いずれのオーステナイト系ステンレス鋼についても、例えば原子炉用の配管又は炉内構造物のような原子炉部材用オーステナイト系ステンレス鋼として特に好適に用いることができる。また、上記製造方法により得られたステンレス鋼も、原子炉部材用オーステナイト系ステンレス鋼として原子炉用の配管又は炉内構造物の構成材料として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0012】

以上説明したように、本発明のMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は、鋭敏化し難く、耐応力腐食割れ性に優れ、万が一応力腐食割れが発生しても応力腐食割れ亀裂伝播し難く、原子炉構成部材の一部である原子炉の配管や炉内構造物に適用することによって、これら原子炉構成部材が長期間使用できる。

すなわち、本発明のMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼では、N量、Si量の適正化を図ることにより、応力腐食割れの原因となる加工歪や溶接熱影響歪による硬化を抑制することができる。また、Cr量、Ni量の適正化を図り、Cr当量、Ni当量を適正化することにより、応力腐食割れ発生寿命が向上する。さらに、結晶粒界を弱化するCa量、Mg量などの適正化を図り、更に結晶粒界を強化するZrまたはBまたはHfを添加し、または結晶粒界にCr炭化物を結晶母相と整合析出させて、粒界応力腐食割れ伝播がし難くした。加えて、本発明の製造方法では、1000℃～1150℃で溶体化処理後、10～30%の冷間加工を施し、その後に600℃～800℃で1～50時間の析出処理を施すことにより、結晶粒界にCr炭化物を結晶母相と整合析出させることができる。

以下、本発明を実施の形態によって詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態によって何ら限定されるものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Mo、N、の含有量が重量%で規定されており、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなるものである。以下、合金中の各元素の役割について説明する。

Cはオーステナイト系ステンレス鋼において、所定の強度を得る為に、またオーステナイトを安定化させる為に不可欠の元素であるが、400℃～900℃で加熱されたり、この温度域を徐冷するとCr炭化物を結晶粒界に析出し、その析出物の周辺ではCr欠乏層を生じて、粒界が腐食に敏感となる鋭敏化を生じることが良く知られており、この鋭敏化を抑制する為にC量を0.03%以下にする事が一般的に成されている。

【0014】

C量を0.03%以下にすると、強度が不足し、またオーステナイトの安定性が不足する事から、従来はCと同様にオーステナイト系ステンレス鋼の強度を得、オーステナイトを安定化させる為に重要な元素であるNを添加して強度を確保し、オーステナイトを安定化させる事が成されてきた。しかし、発明者らはN量を増すと加工歪や熱歪が加わった際に硬化し易くなり、また熱影響を受けるとCr窒化物を析出し、結晶母相中のCr含有量が低下し、かえって応力腐食割れを生じやすくなることに着目した。そして従来の常識を破り、本発明では、N量を低減する事にし、工業的に安定して下げられるレベルまで低減することが望ましいと考え、N量は0.01%以下とした。

オーステナイト系ステンレス鋼の製造過程において、Siは脱酸材として重要な役割を果たしており、通常0.5%程度含まれている。しかし、この0.5%程度のSi量が、加工歪や熱歪が加わった際に硬化し易くする事に発明者らは着目し、本発明では、Si量も工業的に安定して低減できる範囲で極力低減する事が望ましいと考え、0.1%以下好ましくは0.02%以下とした。

【0015】

Cr、Moはオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を保持する上で極めて重要な元素として知られているが、Cr、Moはフェライト生成元素であり、Cr、Mo量をあまり高くすると、オーステナイトの安定性が悪くなり、また、オーステナイト系ステンレス鋼の延性を低く

し、加工性を劣化させる事が知られている。そこで従来はCr、Mo量は極度に高くしないようにされてきている。これに対して本発明者らは、耐応力腐食割れ性向上の為にC、N、Si量を極力低くしたが、これにより同時にオーステナイト系ステンレス鋼の延性を増すことも出来、Cr、Mo量を増し、C、N量を極力低くすることでオーステナイトの安定性が悪くなる問題に対しては、Ni、Mn量を増してオーステナイトの安定性を保持する事に成功した。

また、前記したC、N量を極力低減する事によって所定の強度レベルが不足する問題に対しては、このC、N、Si、Ni、Cr、Mo、Mn量のバランスを測る事により解決した。

【0016】

オーステナイト系ステンレス鋼の製鋼プロセスで、脱硫の為にCaFやCaOや金属Caを一般には用いるが、その時のCaが鋼中に残存する。このCaは時折、結晶粒界に偏析する事が知られており、耐粒界腐食性を低下させる事が心配される。そこで、本発明では厳選した原材料を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼の製鋼プロセスで、脱硫の為にCaFやCaOや金属Caを極力用いないようにし、Caが結晶粒界に偏析する事を防止することが好ましい。

また、ごく稀ではあるが、Mgは熱間加工性を向上させるために、オーステナイト系ステンレス鋼に添加することがある。しかし、このMgも結晶粒界に偏析する事が知られており、耐粒界腐食性を低下させる事が心配される。そこで、本発明では、このMgも厳選した原材料を用いて、極力混入しないように少なくし、耐粒界腐食性を低下させないことが好ましい。

ZrやBやHfは結晶粒界に偏析する元素としてよく知られており、その偏析により、従来粒界腐食されやすくなるとして、またB、Hfは中性子照射を受けると核変換を生じたり、中性子吸収断面積大きいなどの理由から、原子力用の耐食オーステナイト系ステンレス鋼では用いてはいけない元素とされてきた。しかし本発明では、C、N、Si量を極力低減したオーステナイト系ステンレス鋼とすることにより、ZrやBやHfを0.01%以下の少量を添加してもオーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性を低下させること無く、高温高圧水中での応力腐食割れ亀裂伝播速度を大幅に低減させることができる。

【0017】

オーステナイト系ステンレス鋼は一般には、銳敏化を避けて溶体化処理のままで用いられる。しかし、本発明者らはオーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒界に結晶母相と整合析出したCr炭化物を析出させると、高温高圧水中での応力腐食割れ伝播速度を大幅に低減させることができる事を知見した。よって本発明の製造方法では、この結晶母相と整合析出したCr炭化物を積極的に析出させる為に、溶体化処理後10~30%の冷間加工を施した後に600~800°Cで1~50時間のCr炭化物析出処理を施すことが好ましい。

【0018】

上記オーステナイト系ステンレス鋼については、例えば原子炉用の配管又は炉内構造材として特に好適に用いることができる。また、上記製造方法により得られたステンレス鋼も、原子炉用の配管又は炉内構造物の構成材料として好適に用いることができる。以下、具体的な態様について図面を用いて説明する。

図7 (a) (b)は、それぞれ沸騰水型原子炉および加圧水型原子炉の要部説明図であり、図8 (a) (b)は、図7で示すそれぞれの原子炉の内部構造を示す縦断面図である。

【0019】

図8において、原子炉圧力容器40内には核反応を生じるための燃料集合体（燃料棒）41が炉心シラウド42の内側に設置され、燃料集合体41の下部もしくは上部には制御棒案内管又は制御棒駆動機構44等が設置されている。そして、これらの機器は炉心支持板45および燃料支持金具等により固定されている。さらに、燃料集合体41の最上部は上部支持板47により固定されている。

【0020】

図7、図8の (a) に示す沸騰水型原子炉では、炉心上部に燃料集合体41で沸騰して発生した気液二相流から蒸気のみを取り出すために、気水分離器48、さらに、その上部には蒸気乾燥器49が設置されており、また、主蒸気-給水系統とは別にジェットポンプ50と再循環ポンプ51とを組合せた外部再循環回路52を構成している。

また、図7、図8の(b)に示す加圧水型原子炉では、燃料集合体41で高温となった熱水は、高温側配管53にて蒸気発生器54へ供給され、蒸気発生器54にて熱交換され低温となって一次冷却材ポンプ55を介して低温側配管56にて原子炉圧力容器40内へ戻される構成となっている。また、低温側配管56と高温側配管53は、開閉弁58を有するバイパス配管59を介して接続されている。

【0021】

前述した原子炉の各系統や循環回路等を構成する各種配管およびポンプ等の構成部材、あるいは炉心シュラウド42、炉心支持板45、燃料支持金具、上部支持板47等の炉内構造物を本発明のオーステナイト系ステンレス鋼によって作製することによって、高温高圧水環境下においても、応力腐食割れが発生し難く、長時間使用できることとなる。また、万が一応力腐食割れが発生したとしても応力腐食割れ亀裂伝搬がし難いので、原子力プラントの安全性と信頼性向上に顕著な効果が得られる。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものでない。

【実施例】

【0022】

表1に、従来のSUS 316L(比較材1)、原子力用材料として広く使われている316NG(比較材2)、並びに、本発明の化学成分(含有量はどれも重量%)を有する試作材1~28の組成を示す。

表2に、表1に示した各試作材の加工・熱処理条件を示す。

【0023】

【表1】

材料番号	目的	化学成分 (Wt%)							Ni 当量	Cr 当量	
		C	N	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	その他
比較例1	従来材 (SUS316L)	≤0.030	—	≤1.0	≤2.0	≤0.045	≤0.030	12.0~15.0	16.00~18.00	2.00~3.00	—
比較例2	従来材 (316NG)	≤0.030	0.08~0.15	≤1.0	≤2.0	≤0.045	≤0.030	12.0~15.0	16.00~18.00	2.00~3.00	—
試作材1	SUS316L試作材	0.0191	0.03	0.52	0.89	0.023	0.002	12.4	16.4	2.52	14.3 19.5
試作材2	316NG 試作材	0.0192	0.095	0.53	0.84	0.024	0.001	12.5	16.5	2.31	16.3 19.6
試作材3	Cr当量,SFEの影響	0.0191	0.087	0.51	0.81	0.026	0.001	12.3	16.1	2.33	16.9 21.2
試作材4	Cr当量,SFEの影響	0.0194	0.101	0.54	0.82	0.025	0.001	12.2	20.2	2.34	16.2 23.4
試作材5	Cr当量,SFEの影響	0.0193	0.095	0.55	0.83	0.023	0.001	12.4	25.3	2.30	16.2 23.4
試作材6	Cr当量 Ni当量,SFEの影響	0.0195	0.102	0.52	0.88	0.022	0.002	19.1	25.2	2.31	23.2 28.3
試作材7	Cr当量 N当量,SFEの影響	0.0193	0.101	0.53	0.82	0.021	0.001	15.2	23.4	2.32	19.2 26.5
試作材8	Si当量,SFEの影響	0.0192	0.102	0.22	0.81	0.025	0.001	12.5	16.5	2.33	16.5 19.2
試作材9	Si当量,SFEの影響	0.0194	0.101	0.10	0.83	0.022	0.002	12.4	16.4	2.34	16.4 18.9
試作材10	Si当量,SFEの影響	0.0195	0.101	≤0.02	0.82	0.024	0.001	12.3	16.7	2.32	16.3 19.1
試作材11	微量元素の影響	0.0193	0.095	0.53	0.81	0.026	0.002	12.2	16.8	2.31	0.02Mn 16.0 19.9
試作材12	微量元素の影響	0.0194	0.101	0.52	0.82	0.027	0.001	12.5	16.1	2.33	0.039Zr 16.5 19.2
試作材13	微量元素の影響	0.0192	0.102	0.51	0.84	0.028	0.002	12.5	16.3	2.32	0.005Ce 16.6 19.4
試作材14	微量元素の影響	0.0193	0.103	0.53	0.82	0.025	0.001	12.6	16.4	2.31	0.006O 16.7 19.5
試作材15	微量元素の影響	0.0192	0.102	0.52	0.81	0.022	0.002	12.7	16.5	2.33	0.009B 16.7 19.6
試作材16	微量元素の影響	0.0191	0.101	0.54	0.83	0.023	0.001	12.8	16.7	2.32	0.20Al 16.8 19.8
試作材17	微量元素の影響	0.0194	0.102	0.52	0.81	0.026	0.002	12.9	16.4	2.33	0.20Ti 16.9 19.5
試作材18	微量元素の影響	0.0193	0.103	0.53	0.83	0.024	0.001	12.3	16.5	2.31	0.20V 16.4 19.6
試作材19	微量元素の影響	0.0192	0.095	0.51	0.85	0.025	0.002	12.5	16.3	2.34	0.009H 16.4 19.4
試作材20	NI当量 Cr当量,SFEの影響	0.0191	0.098	0.50	0.82	0.026	0.001	15.0	16.4	2.32	18.9 19.5
試作材21	NI当量 Cr当量,SFEの影響	0.0193	0.003	≤0.02	0.81	0.025	0.002	11.0	18.2	2.31	12.1 20.5
試作材22	NI当量 Cr当量,SFEの影響	0.0194	0.101	0.52	2.0	0.023	0.001	10.1	16.3	2.33	14.7 19.4
試作材23	NI当量 Cr当量,SFEの影響	0.0191	0.102	0.53	≤0.03	0.022	0.002	12.5	16.4	2.32	16.1 19.5
試作材24	Mo当量,SFEの影響	0.0193	0.102	0.51	0.83	0.024	0.001	12.6	16.5	1.01	16.7 18.8
試作材25	NI当量 Cr当量,Mo当量,SFEの影響	0.0192	0.003	≤0.02	0.81	0.025	0.001	15.1	23.2	1.03	16.2 24.3
試作材26	NI当量 Cr当量,SFEの影響	0.0191	0.003	≤0.02	0.85	0.026	0.001	25.2	23.1	2.34	26.3 25.5
試作材27	NI当量 Cr当量,SFEの影響	0.0194	0.003	≤0.02	0.82	0.028	0.001	20.1	25.1	2.33	21.2 27.5
試作材28	SFEの影響	0.0194	0.003	0.52	0.81	0.027	0.001	12.5	16.4	2.32	13.6 19.5

【0024】

【表2】

表2 加工・熱処理条件

		溶体化処理	冷間加工	析出処理
		熱間加工	熱間加工	
条件1	950°C～1250°Cで加工率 20%以上	1000°C～1150°Cで30分/ 25mm以上保持後水冷		
	950°C～1250°Cで加工率 20%以上	1000°C～1150°Cで30分/ 25mm以上保持後水冷	室温～250°Cで10～30% の加工	600°C～800°Cで1～50時 間の熱処理後空冷
条件2				

【0025】

表1に示した試作材1～28について、2mm厚さ×20mm巾×50mm長さの短冊状試験片を加工し、JIS G0575の「ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験方法」に基づき連続16時間の沸騰試験を行い、曲げ半径1mmで曲げ試験を行い割れの有無を調べた。その結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

表3 硫酸・硫酸銅腐食試験後の曲げ試験結果

材料番号	曲げ試験結果	材料番号	曲げ試験結果	材料番号	曲げ試験結果	材料番号	曲げ試験結果
試験材 1	○	試験材 8	○	試験材 1 5	○	試験材 2 2	○
試験材 2	○	試験材 9	○	試験材 1 6	○	試験材 2 3	○
試験材 3	○	試験材 1 0	○	試験材 1 7	○	試験材 2 4	○
試験材 4	○	試験材 1 1	○	試験材 1 8	○	試験材 2 5	○
試験材 5	○	試験材 1 2	○	試験材 1 9	○	試験材 2 6	○
試験材 6	○	試験材 1 3	○	試験材 2 0	○	試験材 2 7	○
試験材 7	○	試験材 1 4	○	試験材 2 1	○	試験材 2 8	○

○：割れなし

【0027】

表1に示した試作材から図1に示す形状の試験片に加工した。これらの試験片を図2に示すオートクレーブ中で表4に示す試験条件で、3,000時間の応力腐食割れ発生試験を行った。図2に示す応力腐食割れ試験用循環式オートクレーブでは、補給水タンク11で水質を調整し、N₂ガスで脱気後、高圧定量ポンプ12により予熱器15を通じて試験容器19であるオートクレーブに高温高圧水を送り、一部を循環させる。予熱器15の前段では

出証特2005-3014244

、冷却器16を接続する再生熱交換器14が設けられている。試験容器19は電気炉18に覆われている。

図3に、各成分元素(Cr, Si, N)の量、又は、(Cr当量) - (Ni当量)に対して応力腐食割れ長さをプロットした結果の概略を示す。

【0028】

図3(a)は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすCr量の影響を示す。Cr量が増すにつれ、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。図3(b)は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすSi量の影響を示す。Si量を低減すればするほど、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。図3(c)は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすN量の影響を示す。N量が減少すればするほど、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。図3(d)は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼす(Cr当量) - (Ni当量)の影響を示す。(Cr当量) - (Ni当量)が増すにつれ、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。但し、特定の値で飽和し、それ以上増大するとまた耐応力腐食割れ性が低下した。

【0029】

【表4】

表4 試験条件

項目	単位	試験条件
腐食電位	mV	200 H ₂ O ₂ 濃度、溶存酸素濃度により調整
伝導度	μS/cm	0.3
pH(25°C)		6.5
温度	°C	288
Cl濃度	Ppb	20

【0030】

本発明に従い、Cr量としては17%以上望ましくは20%以上、N量は0.01%以下、Si量は0.1%以下好ましくは0.02%以下の合金であれば、応力腐食割れ発生が大幅に長寿命側に移る事が判明した。

【0031】

さらに表1に示した試作材から、図4に示す形状の試験片に加工した。これらの試験片を図5に示すオートクレーブ中で表5に示す試験条件にて、応力腐食割れ亀裂伝播試験を実施した。図5に示す応力腐食割れ亀裂伝播試験用循環式オートクレーブでは、補給水タンク30で水質を調整し、N₂ガスで脱気後、高圧定量ポンプ(補給水ポンプ)31によりタンク30で水質を調整し、N₂ガスで脱気後、高圧定量ポンプ(補給水ポンプ)31により予熱器34を通じて試験容器35であるオートクレーブに高温高圧水を送り、一部を循環する。予熱器34の前段では、冷却器33を接続する再生熱交換器32が設けられている。試験容器35近傍には、ヒーター36が設置されている。

図6には、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂伝播速度に及ぼすZr添加、B添加、Hf添加、粒界炭化物析出処理の影響を調べるため、試作材12、15、19および炭化物析出材の結果を従来材(316NG)とともに示す。Zr添加、B添加、Hf添加、粒界炭化物析出処理などを施すと、従来材に比べて、応力腐食割れ亀裂伝播速度は小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上したことが判明した。

【0032】

【表5】

表5 試験条件

	項目	単位	試験条件
水質条件	腐食電位	mV	200 H_2O_2 濃度、溶存酸素濃度により調整
	伝導度	$\mu S/cm$	0.3
	pH(25°C)		6.5
	温度	°C	288
	Cl 濃度	Ppb	20
応力負荷条件	H_2O_2 濃度	ppm	
	波形		台形波
	除負荷率		30% (R=0.7)
最大負荷応力で の保持時間	時間	30	

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、銳敏化し難く、耐応力腐食割れ性に優れ、万が一応力腐食割れが発生しても応力腐食割れ亀裂伝播し難いので、高温高圧水環境下で稼動する原子炉の各種配管や炉内構造物の構成材料として特に好適であり、原子力プラントの安全性と信頼性向上の観点から、産業上の意義は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】実施例において作成した短冊状の試験片を(a)に示す。(a)表面をエメリーペーパで研磨後、(b)に示す治具に取り付け、応力腐食割れ試験に供試した。

【図2】実施例で用いた応力腐食割れ試験用循環式オートクレープのシステムの構成を示す図である。

【図3】各成分元素量に対する応力腐食割れ長さをプロットした図であり、(a)はCr量、(b)はSi量、(c)はN量に対してそれぞれプロットした図であり、(d)は(Cr当量)-(Ni当量)に対してプロットした図である。

【図4】実施例で用いた応力腐食割れ亀裂伝播試験用CT試験片形状を示す図である。

【図5】実施例で用いた応力腐食割れ亀裂伝播試験用循環式オートクレープのシステムの構成を示す図である。

【図6】Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂伝播速度に及ぼすZr添加、B添加、Hf添加、粒界炭化物析出処理の影響を示すグラフである。

【図7】(a)沸騰水型原子炉および(b)加圧水型原子炉の要部説明図である。

【図8】図7で示す原子炉の内部構成を示す縦断面図である。

【符号の説明】

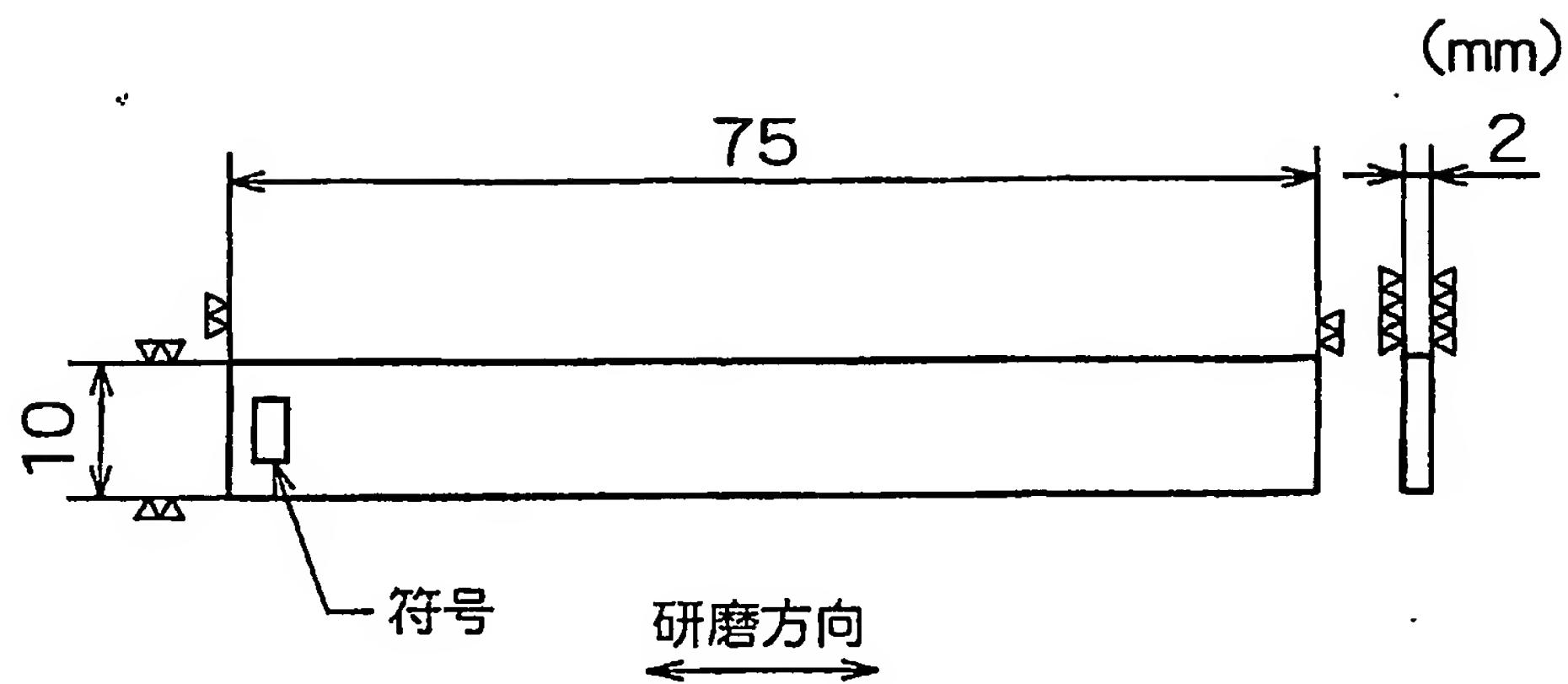
【0035】

- 10 ガスボンベ
- 11、30 補給水タンク
- 12 高圧定量ポンプ
- 13 アキュムレータ
- 14、32 再生熱交換器

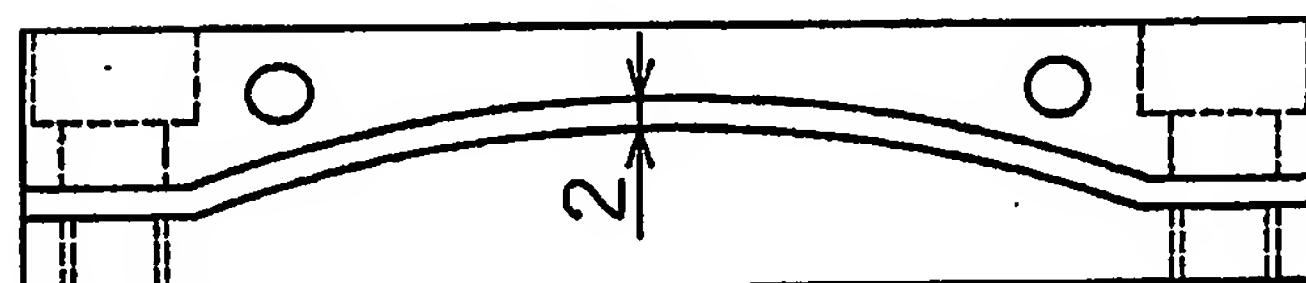
15、34 予熱器
16、33 冷却器
17 高圧ディスクフィルタ
18 電気炉
19、35 試験容器
20 圧力調整弁
21 安全弁
31 補給水ポンプ
36 ヒーター
37 保圧弁
38 制御用空気弁
40 原子炉圧力容器
41 燃料集合体（燃料棒）
42 炉心シラウド
44 制御棒駆動機構
45 炉心支持板
47 上部支持板
48 気水分離器
49 蒸気乾燥器
50 ジェットポンプ
51 再循環ポンプ
52 外部再循環回路
53 高温側配管
54 蒸気発生器
55 一次冷却材ポンプ
56 低温側配管
57 加圧手段
58 開閉弁
59 バイパス配管
61 上部炉心構造物
63 炉心

【書類名】図面
【図1】

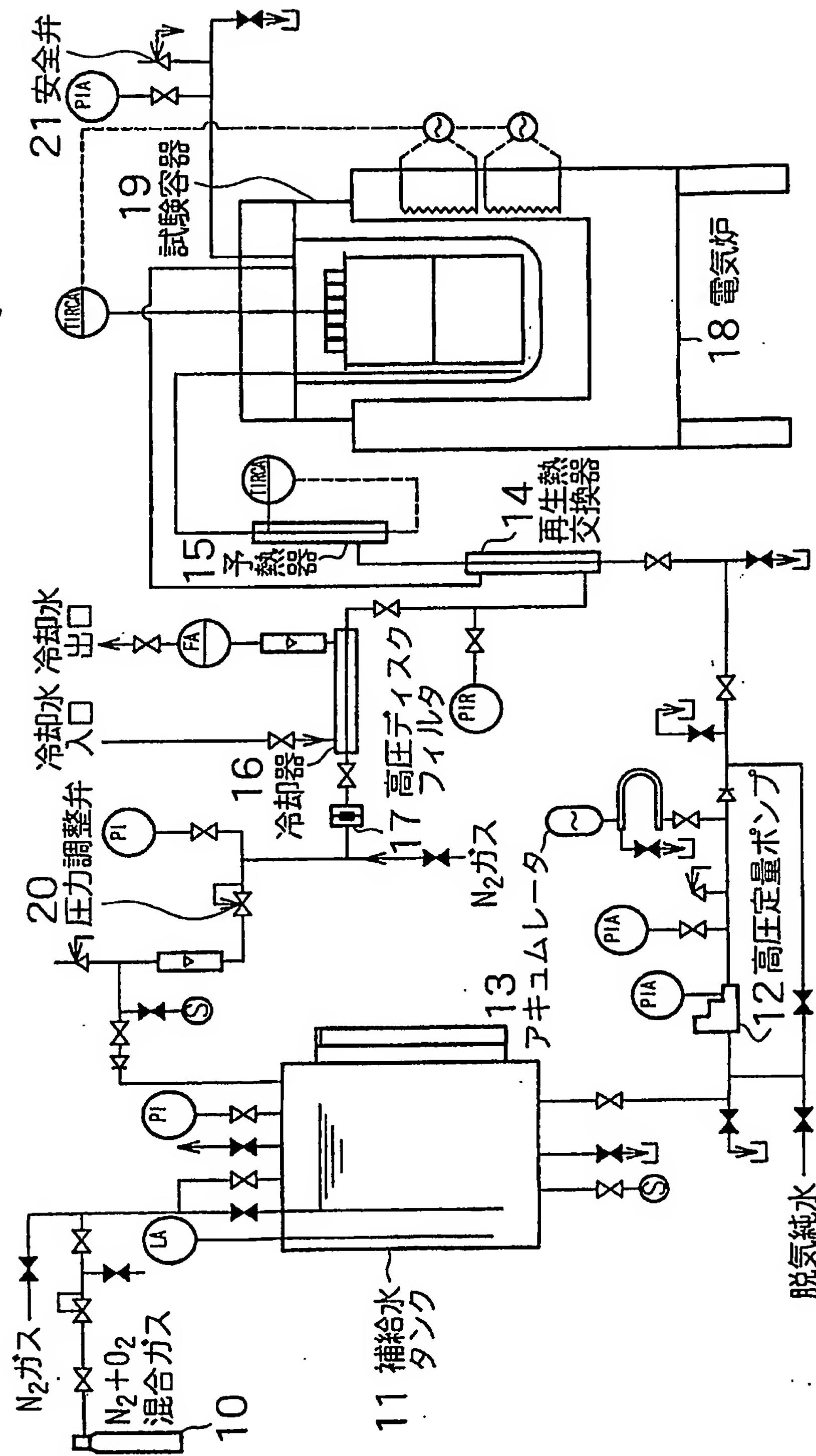
(a)



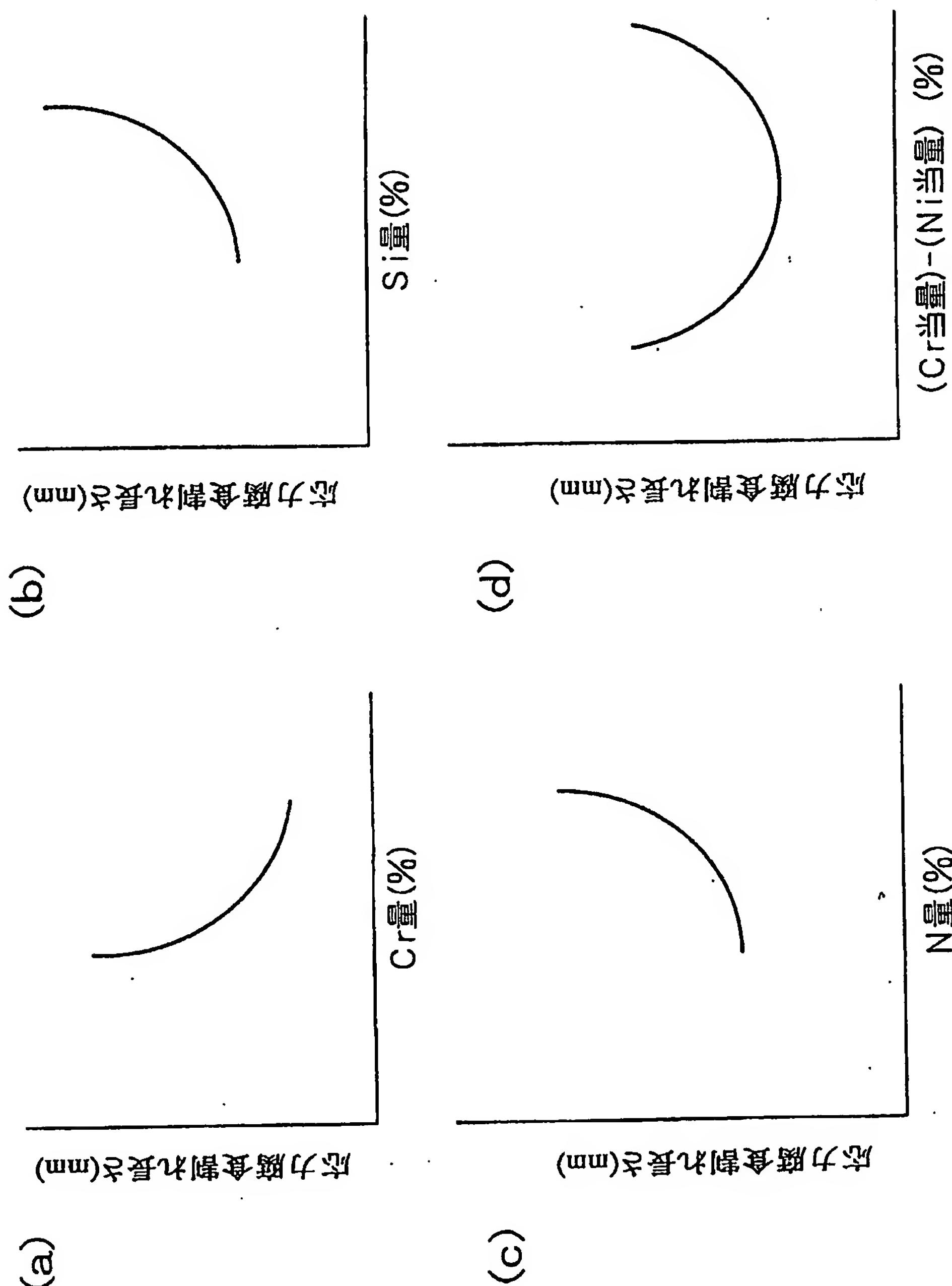
(b)



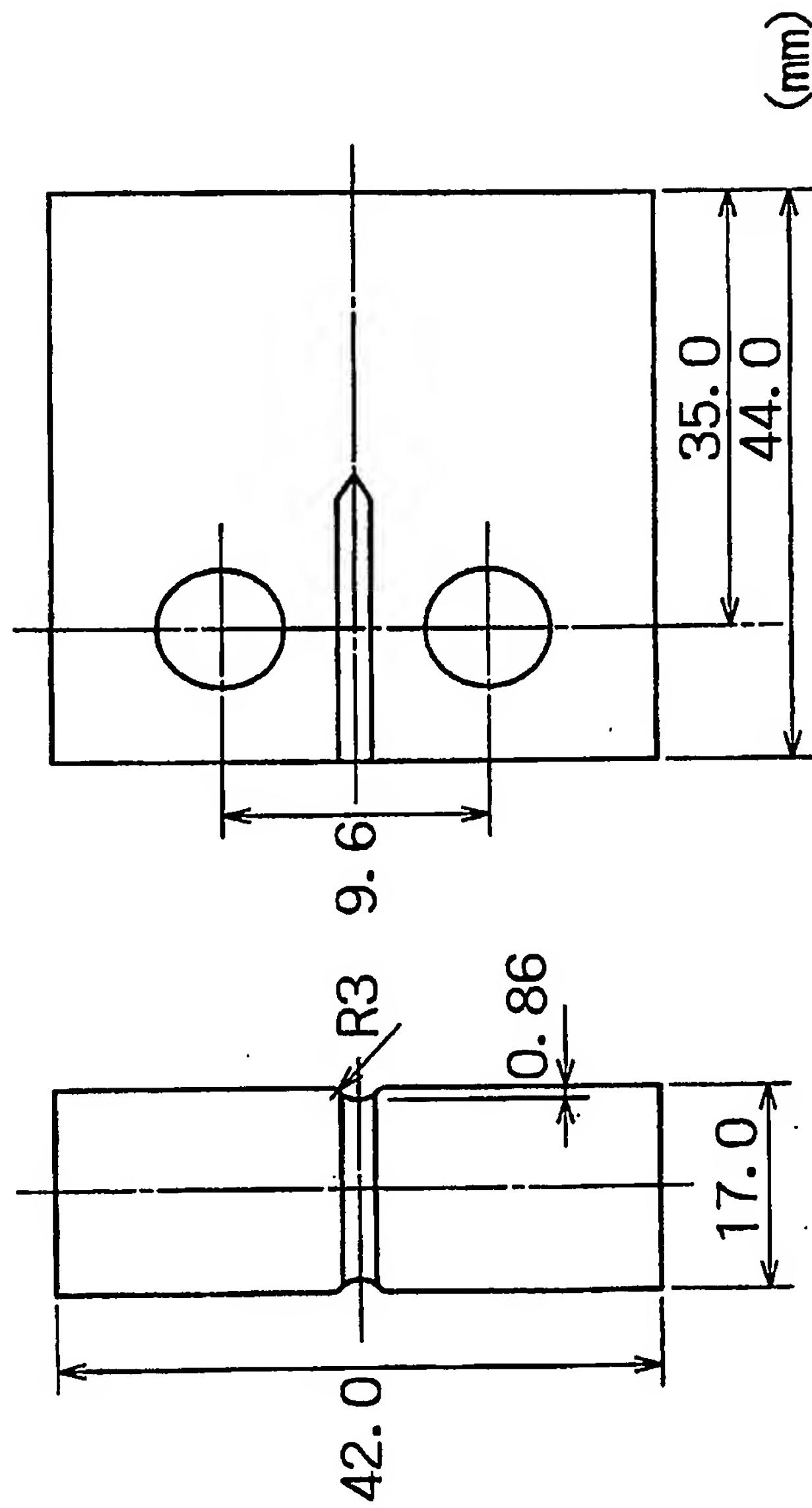
【图2】



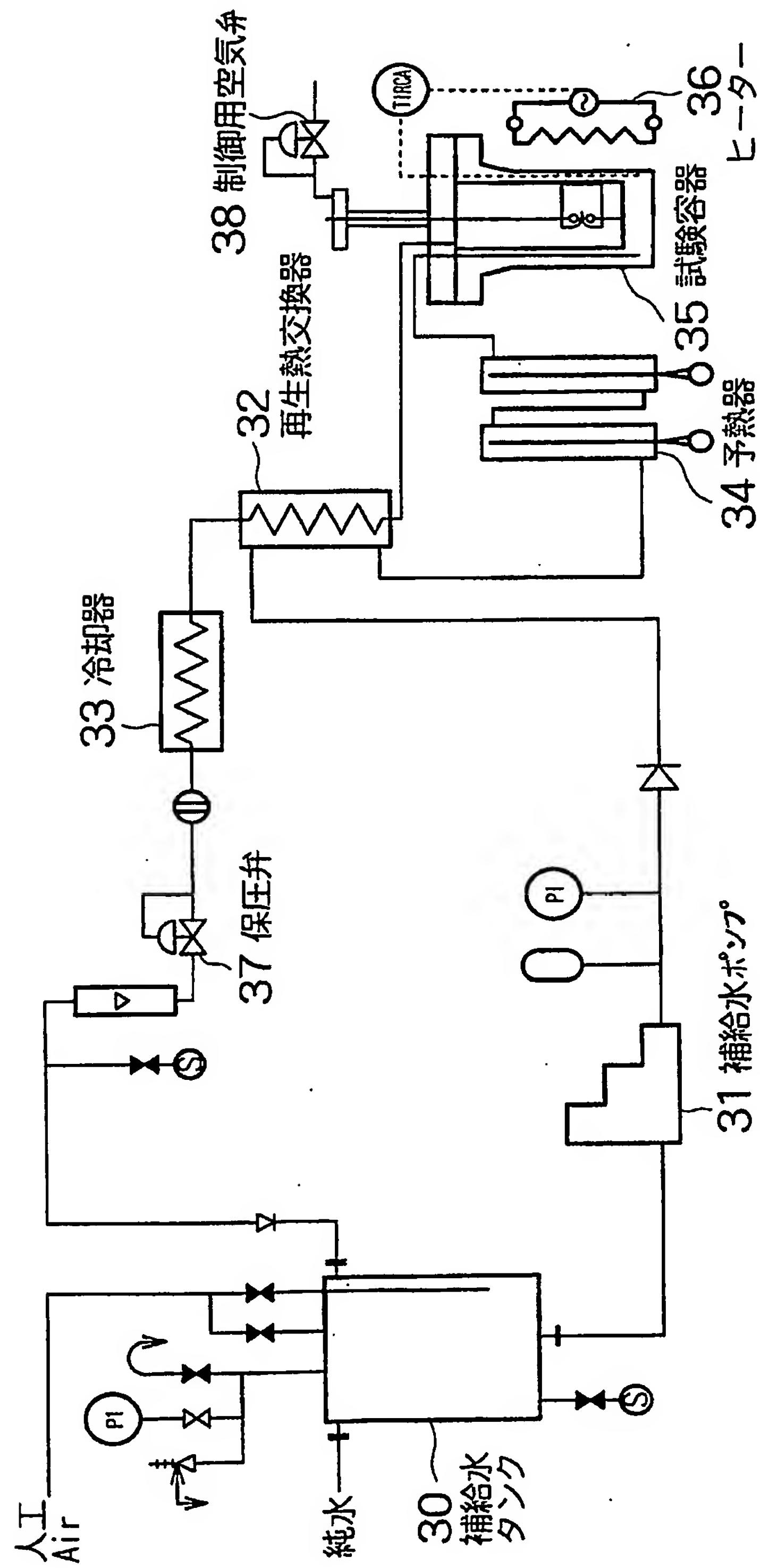
【図3】



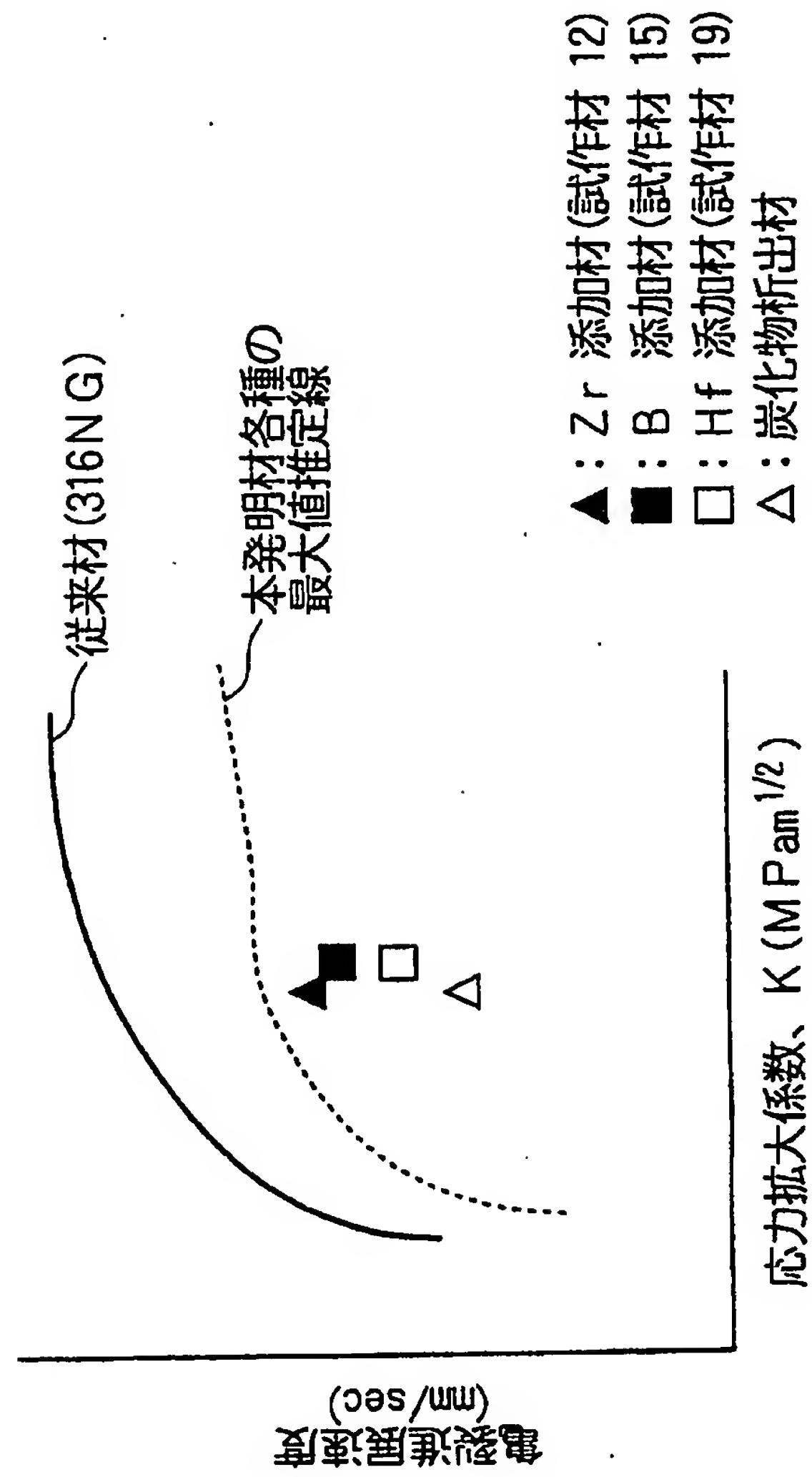
【図4】



【图5】

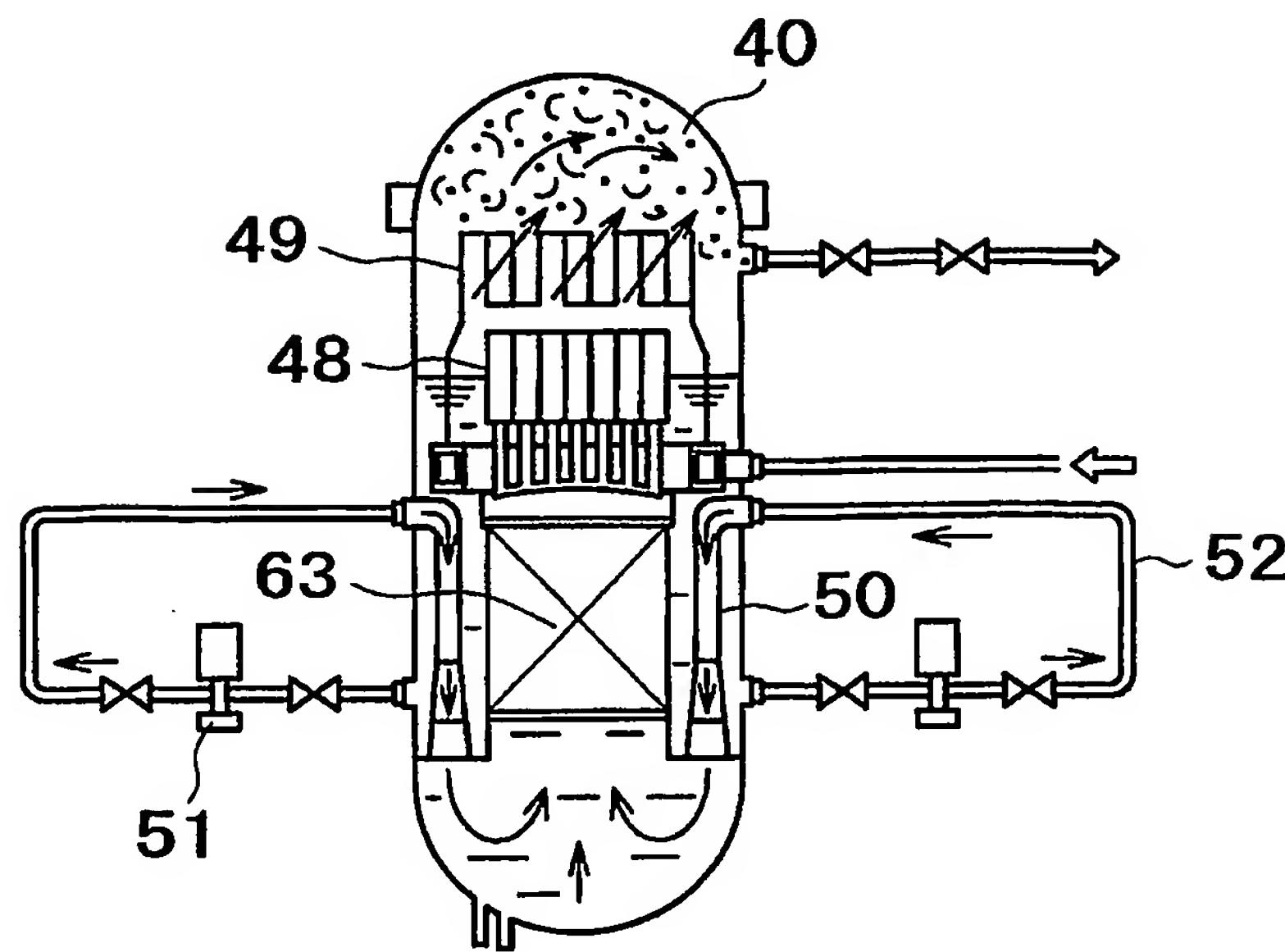


【図6】

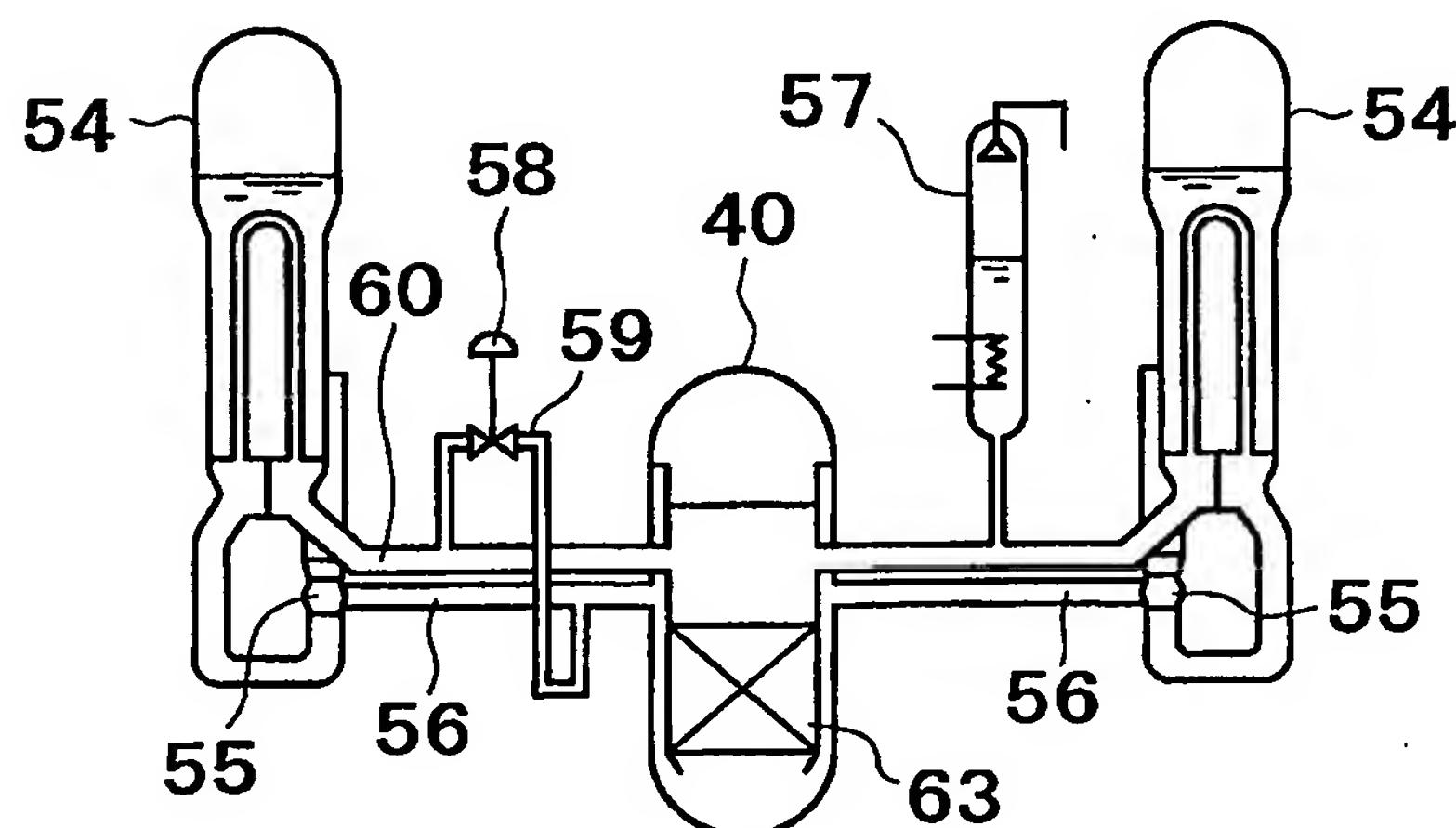


【図7】

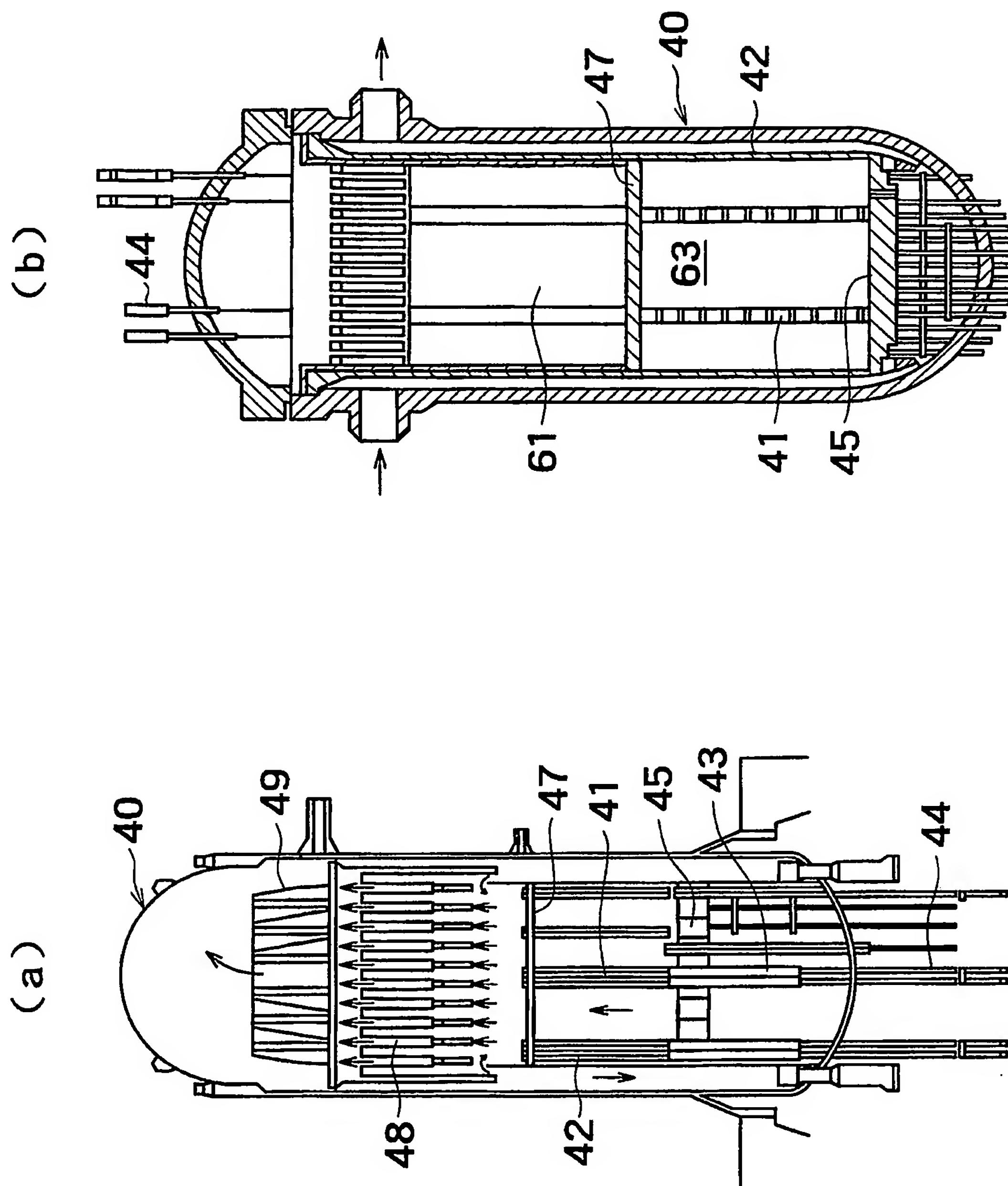
(a)



(b)



【図8】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は鋭敏化し難く、耐応力腐食割れ性に優れ、万が一応力腐食割れが発生しても応力腐食割れ亀裂伝播し難いMo含有オーステナイト系ステンレス鋼及びその製造方法並びにその構造物を提供する。

【解決手段】 重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下、Ni:11%~26%、Cr:17%~30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下、を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼、並びに、該オーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片に、1000℃~1150℃で溶体化処理後、10~30%の冷間加工を施し、その後に600℃~800℃で1~50時間の炭化物粒界析出熱処理を施すオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法、並びに、これらオーステナイト系ステンレス鋼を適用した原子炉の配管および炉内構造物。

【選択図】 なし

認定・付力口小青幸

特許出願の番号	特願2004-004928
受付番号	50400039277
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 1月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月13日

特願 2004-004928

出願人履歴情報

識別番号 [000006208]

1. 変更年月日 2003年 5月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南二丁目16番5号

氏 名 三菱重工業株式会社

特願2004-004928

出願人履歴情報

識別番号 [000003687]

1. 変更年月日 1990年 8月17日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

氏 名 東京電力株式会社